

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C05G 3/00, 5/00, B01J 2/00, C09D 123/04 // (C09D 123/04, 103:00)	A1	(11) 国際公開番号 WO98/37039
		(43) 国際公開日 1998年8月27日(27.08.98)

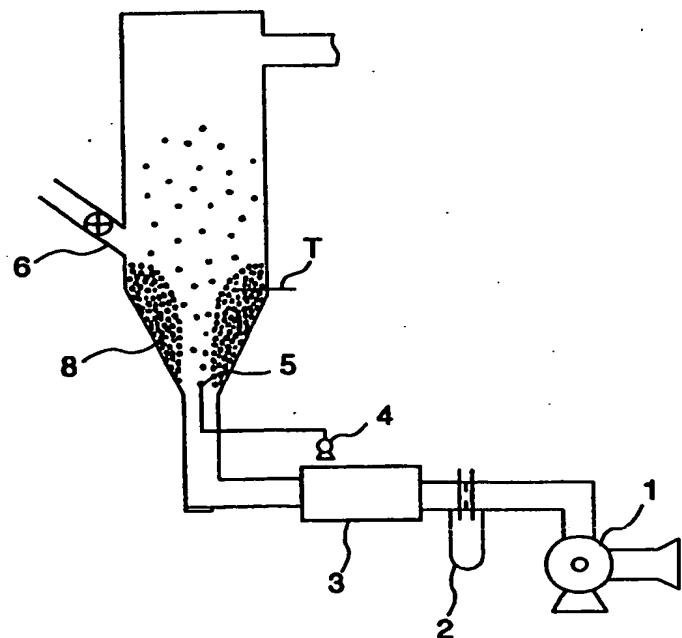
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/00686	(22) 国際出願日 1998年2月19日(19.02.98)	(74) 代理人 弁理士 浅村 翔, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平9/35228 特願平9/172284	1997年2月19日(19.02.97) 1997年6月27日(27.06.97)	JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-0004 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(72) 発明者 ; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 酒井裕一(SAKAI, Yuichi)[JP/JP] 〒215-0001 神奈川県川崎市麻生区細山5-20-12 Kanagawa, (JP) 多田啓司(TADA, Keishi)[JP/JP] 〒237-0066 神奈川県横須賀市湘南鷹取6-16-9 Kanagawa, (JP) 小林広行(KOBAYASHI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒206-0801 東京都稻城市大丸139-4-107 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: GRANULAR FERTILIZER COATED WITH DECOMPOSABLE COATING FILM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 分解性被膜で被覆した粒状肥料及びその製造方法

(57) Abstract

A decomposable coating film containing at least 10 % by weight of a polyolefin having a weight-average molecular weight of 300 to 10,000 and/or petroleum wax and at least either an inorganic filler or a surfactant; and a coated granular fertilizer comprising a granular fertilizer coated with the decomposable coating film.



(57) 要約

重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワック  
スを10重量%以上と無機充填材及び/又は界面活性剤とを含有する分解性被膜、  
及び該分解性被膜で被覆されている粒状肥料を含む被覆粒状肥料。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	S N	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	S S	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	T D	チャード
AU	オーストラリア	GB	英國	MC	モナコ	T G	トゴー
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	T J	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B B B E	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	T R	トルコ
B E E	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	T T	トリニダンド・トバゴ
B F F	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	MN	モンゴル	T J A	ウクライナ
B G	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	U S	米国
B J	ベナン	H Ü	ハンガリー	MW	マラウイ	U U	ウズベキスタン
B R	ブラジル	I D E	インドネシア	MX	メキシコ	V Z N	ヴィエトナム
B Y	ベラルーシ	I E L	アイルランド	NE	ニジニエール	Y U	ヨーロッパラヴィア
C A A	カナダ	I S T	イスラエル	NO	オランダ	Z W	ジンバブエ
C C F G	中央アフリカ	I T	イタリア	NOZ	オーラウエーランド		
C O N G	コンゴ共和国	J P E	日本	P L	ニューランド		
C H	イス	K E	ケニア	P T O	ボーランド		
C I	コートジボアール	K G B	キルギス	R O	ボルトガル		
C M	カメルーン	K K R	北朝鮮	R U	ルーマニア		
C N	中国	K R	韓国	S D E	ロシア		
C C L Y	キューバ	K Z C	カザフスタン	S S E G	スウェーデン		
C Z	キプロス	L L C	セント・ルシア	S S I K	スウェーデン		
D E E	チエコ	L L I	リヒテンシュタイン	S S K L	シノガボル		
D E K	ドイツ	L L R	リビア	S S K L	シノガボル		
D E E M	デンマーク	L S	リベリア	S S K L	エニニア		
E S	エストニア		レント	S S K L	スロバキア		
	スペイン			S S K L	シエラ・レオーネ		

## 明細書

## 分解性被膜で被覆した粒状肥料及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は肥料粒子の表面を樹脂や無機物などで被覆してなる被覆粒状肥料に関するものであり、特に自然環境下における分解性に優れた被膜で被覆された被覆粒状肥料に関するものである。

## 背景技術

10 従来から、肥料を緩効性にするためには次のような技術が知られている。

第一は、CDU化成やIB化成のような化学的緩効性肥料に代表されるように、一定の反応速度を有する化学反応により肥料成分の溶出を制御する技術である。

第二は、肥料粒子の表面を一定の被膜により被覆することにより粒子内部からの肥料の溶出を制御する技術である。

15 被膜はこれまでいくつかの種類が知られている。まず第一に硫黄を主成分とする被膜が挙げられる。しかしながら硫黄は、その酸化物が土壤の酸性化の原因となるとともに、力学的強度が極めて低いという欠点を有する。第二にアルキッド樹脂が挙げられる。しかし、アルキッド樹脂も力学的強度に乏しく、特に耐衝撃性、耐磨耗性に乏しいため、結果として、満足のいく緩効性、即ち溶出制御性を

20 発現することができなかった。第三にウレタン系樹脂が挙げられる。ウレタン系樹脂は力学的強度が比較的高いものの、製造上の問題や高価であるなどの問題点を有する。第四に特公昭60-37074号等に記載のポリオレフィン系樹脂が挙げられる。この樹脂は力学的強度に優れるとともに溶出特性も優れているが、溶出後の被膜の自然環境下における分解性については必ずしも十分満足いくもの

25 ではなかった。

以上の技術に加えて近年、溶出後の残留被膜が自然環境下で主として微生物分解又は光分解を受けるために土壤中に被膜を残留させず、かつ良好な土中溶出制御が可能な被覆肥料を提供する種々の試みがなされている。米国特許3,295,950号明細書には被覆材料として硫黄を使用し、さらに被覆された肥料の表面

をワックス類を用いてシールする技術が開示されている。しかし、特開昭55-167197号公報に記載されているように、この被膜は脆く、溶出制御が困難であり、シールに使用したワックス類が比較的早期に微生物により分解されるため、土壤条件により肥効の発現が大きく変動するという欠点があることが知られている。また、米国特許3,372,019号明細書及びカナダ特許758,968号明細書には、ワックスとエチレン-酢酸ビニル共重合体との溶融混合物を用いて調製された被覆肥料が記載されているが、これは溶出制御性が不十分であり、初期溶出の抑制及び長期にわたる溶出制御が困難であった。

光分解性被膜を利用する技術としては、例えば特公平7-91143号公報に記載の有機金属錯体を含有するビニル樹脂を被覆剤とする技術、特公平2-23516号公報に記載のエチレン-酸化炭素共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体等の光分解性の共重合体を被覆材とする技術、特開平8-59382号公報に記載のプロピレンとエチレン及び/又はブテン-1とを共重合させてなる非晶質ポリオレフィンを被覆剤とする技術が公知であるが、これらの技術はいずれも光が当たらない土壤中ではほとんど被膜の分解が起こらないという欠点を有する。

微生物分解性被膜を利用する技術としては、例えば特公平2-23517号公報にはポリ3-ヒドロキシ-3-アルキルプロピオン酸を使用する技術が、特開平3-146492号公報にはポリカプロラクトンを使用する技術が、特開平7-315976号公報には脂肪族ポリエステルを使用する技術が、さらに特開平7-33577号公報にはポリ乳酸を使用する技術が開示されている。しかしながら、これらの技術においては、使用されるポリ3-ヒドロキシ-3-アルキルプロピオン酸、ポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸等の生分解性樹脂の含有率が高いと、被膜の親水性の増大により溶出速度が速くなりすぎ、さらに溶出期間中に被膜の分解が起こるなどの理由により、短期間で溶出が完了する分解性被膜被覆粒状肥料は得られるものの、長期にわたり溶出が接続する分解性被膜被覆粒状肥料を得ることはできなかった。一方、生分解性樹脂の含有率が低いと溶出制御性は良好となるが被膜の分解性が不十分となる。また、特開平7-33576号公報にはポリカプロラクトン等の生分解性樹脂と低分子量ポリ

エチレン、ワックス等の膜材とにより多層を形成するように被覆する技術が開示されているが、これは被膜の力学的強度が乏しく、初期溶出の抑制も不十分であった。

以上のように従来の技術は溶出制御性、被膜の力学的強度及び被膜の分解性を

## 5 同時に満たすものではなかった。

本発明は、被膜の力学的強度に優れ、溶出後の被膜が自然環境下で分解され、初期溶出の抑制が良好であり、長期にわたる溶出制御可能な分解性被膜被覆粒状肥料及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 発明の開示

10 本発明者らは上記問題点を種々検討した結果、特定の重量平均分子量を有する、特定量のポリオレフィン及び／又は石油ワックスと無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する被膜で被覆された被覆粒状肥料が上記問題点を解決することを見出し、本発明の完成に至った。

本発明は下記の通りである。

15 (1) 重量平均分子量 3 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のポリオレフィン及び／又は石油ワックス 1 0 重量%以上と無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する分解性被膜、及び該分解性被膜で被覆されている粒状肥料を含む被覆粒状肥料。

(2) 重量平均分子量 3 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のポリオレフィン及び／又は石油ワックス 1 0 ~ 9 5 重量%と無機充填材 5 ~ 8 0 重量%とを含有する分解性被膜で

20 被覆されている上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(3) 重量平均分子量 3 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のポリオレフィン及び／又は石油ワックス 1 0 ~ 9 9. 9 9 重量%と界面活性剤 0. 0 1 ~ 2 0 重量%とを含有する分解性被膜で被覆されている上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(4) 重量平均分子量 3 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のポリオレフィン及び／又は石油ワ

25 ックス 1 0 ~ 9 4. 9 9 重量%、無機充填材 5 ~ 8 0 重量%、並びに界面活性剤 0. 0 1 ~ 2 0 重量%を含有する分解性被膜で被覆されている上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(5) 重量平均分子量 3 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 のポリオレフィン及び／又は石油ワックス 1 0 重量%以上、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は重量平均分子

量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、並びに無機充填材及び/又は界面活性剤を含有し、かつ、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と前記ポリオレフィン及び/又は石油ワックスの重量比が0.01～2.0である分解性被膜で被覆されている上記(1)に記載の被覆粒状肥料。

(6) 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10～94重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、並びに無機充填材5～80重量%を含有する分解性被膜で被覆されている上記(5)に記載の被覆粒状肥料。

(7) 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10～98.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する分解性被膜で被覆されている上記(5)に記載の被覆粒状肥料。

(8) 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10～93.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、無機充填材5～80重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する分解性被膜で被覆されている上記(5)に記載の被覆粒状肥料。

(9) 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン10重量%以上と無機充填材及び/又は界面活性剤とを含有する分解性被膜で被覆されている上記(1)に記載の被覆粒状肥料。

(10) ポリオレフィンはポリエチレンである上記(9)に記載の被覆粒状肥料。

(11) 重量平均分子量 630~10,000 のポリエチレン 10~93.99 重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体 1~47.5 重量%、無機充填材 5~80 重量% 及び界面活性剤 0.01~20 重量% を含有し、かつ、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体と前記ポリエチレンの重量比が 0.05~1.0 である分解

5 性被膜で被覆されている上記 (5) に記載の被覆粒状肥料。

(12) 濃粉、変性濃粉、穀物粉、セルロース、寒天及びキサントンからなる群から選ばれる少なくとも一種の生分解性物質を被膜に 0.5~20 重量% 含む上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(13) 鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン、銀、パラジウム、モリブデン、クロム、タンクステン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機金属錯体を含む光分解促進剤及び/又は -C=C- 不飽和結合を有する化合物、遷移金属及び遷移金属化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種からなる酸化分解促進剤を被膜中に含む上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(14) 有機金属錯体はニッケルジブチルジチオカーバメート及び/又はニッケルジエチルジチオカーバメート及び/又は鉄のアセチルアセトン錯体であり、有機金属錯体を被膜に対し  $0.02 \sim 20 \times 10^{-6}$  モル/g 含有している上記 (1) に記載の被覆粒状肥料。

(15) 被膜構成成分を含有してなる分散液、溶液又は溶融液を、流動又は転動状態の粒状肥料に噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成する工程を含む上記 (1) ~ (14) のいずれかに記載の被覆粒状肥料の製造方法。

(16) 被膜構成成分を含有してなる分散液又は溶液を流動又は転動状態の粒状肥料に噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成する工程を含む上記 (15) に記載の被覆粒状肥料の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

25 図 1 は、本発明の製造方法に使用する噴流装置の一例の概略図である。

図 2 は、本発明の製造方法に使用する転動被覆装置の一例の概略図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明におけるポリオレフィンとしては、具体的に高密度又は低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合物、ポリブテン、ブテン-

エチレン共重合物、ブテンープロピレン共重合物などが挙げられるが、これらの  
中でもポリエチレン、ポリプロピレンを好適に使用することができ、微生物分解  
性が優れているという点からポリエチレンを最も好適に使用することができる。

5 ポリオレフィンは通常の重合反応によって得られるものほかに、高分子量のポ  
リオレフィンを熱分解、又は酸化分解により低分子量化したものも使用可能であ  
る。また、微量のカルボキシル基などの官能基によって変性されたポリオレフィ  
ンも使用可能である。

本発明における石油ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリス  
タリンワックス、ペトロタムなどの石油系ワックスが挙げられ、特にパラフィン  
10 ワックス、マイクロクリスタリンワックスを好適に使用することができる。石油  
ワックスの融点は50～120°Cが好ましい。融点が50°Cより小さいと被覆時  
の付着性が問題となり、120°Cより大きいものは商業的に入手困難である。

これらのポリオレフィン及び／又は石油ワックスは各々単独で使用しても良い  
し、両者の2種以上を混合して使用しても良い。しかし、微生物分解速度が速す  
15 ぎず、適切な速度であり、さらに被膜の力学的強度がより優れているという観点  
から、ポリオレフィンが好ましく使用され、とりわけポリエチレンを最も好適に  
使用することができる。この際、効果を損なわない範囲でポリエチレンに少量の  
他のモノマーを共重合成分として含まれていても良い。

本発明においては、これらのポリオレフィン及び石油ワックスの重量平均分子  
20 量は300～10,000である必要がある。重量平均分子量が300より小さ  
いと被膜の土中での生分解速度が速く溶出期間中に被膜の分解が起こる恐れがあ  
り、また、被膜強度が低下することにより溶出制御が困難となる。分子量が10,  
000より大きいと溶出終了後の被膜の分解性が不十分となる。生分解速度が適  
切であることと被膜の力学強度のバランスとから、分子量の範囲は好ましくは6  
25 30～10,000、より好ましくは630～8,000、さらに好ましくは6  
30～5,100、最も好ましくは630～3,000である。本発明における  
重量平均分子量はゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)により測  
定された値を言うものとする。重量平均分子量300～10,000のポリオレ  
フィン及び／又は石油ワックスの、被膜全体に対する含有率は10重量%以上で

ある。含有率が 10 重量%より小さいと被膜の分解性が不十分である。被膜の分解性の観点から、上記含有率は好ましくは 20~95 重量%であり、より好ましくは 30~95 重量%である。

本発明における無機充填材としては、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ベン

5 トナイト、シリカ、ケイソウ土、酸化チタンなどの金属酸化物、硫黄粉末などが挙げられるが、初期溶出の抑制効果が優れているという観点から、特にタルクを好適に使用することができる。無機充填材の粒度は、初期溶出の良好な抑制という観点から、好ましくは平均粒径 50  $\mu$  (レーザー回折法による) 以下であり、より好ましくは 20  $\mu$  以下である。無機充填材を含有させることで溶出制御、特

10 に初期溶出の良好な抑制が可能な分解性被覆粒状肥料を得ることができる。無機充填材の含有率が 5 重量%より小さいとこの効果が十分でなく、80 重量%より大きいと被膜強度が低下し、溶出制御性も低下する恐れがある。被膜全体に対して無機充填材 10~70 重量%を含有することがより好ましく、20~60 重量%含有することがさらに好ましい。

15 本発明における界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤及び両性イオン界面活性剤が挙げられるが、中でもアルキレンオキシドの重合単位を有するノニオン界面活性剤が好ましい例として挙げられる。本発明におけるノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアル

20 キルフェノールエーテル等に加えて、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシドープロピレンオキシド共重合体等のポリアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドープロピレンオキシド共重合体の少なくとも一方の主鎖末端がメチルエーテルであるポリアルキレングリコール誘導体も含まれるものとする。ポリ

25 アルキレングリコール誘導体の分子量は特に限定されないが、例えば 200~500, 000 の範囲のものが用いられる。界面活性剤の HLB としては 8~20 のものが好適に使用される。少量の添加で溶出速度を上げるために HLB 13~20 のものを使用することが好ましい。界面活性剤を含有する被膜とすることにより良好な溶出制御が可能となり、任意の溶出期間を設定することができる。

界面活性剤の含有率が0.01重量%より小さいとこの効果が十分でなく、20重量%より大きいと被膜の親水性が大きくなりすぎ、溶出制御性が低下する恐れがある。被膜全体に対し界面活性剤を0.01～10重量%を含有することがより好ましく、0.1～5重量%含有することがさらに好ましい。

5 本発明においては、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10重量%以上と無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する被膜が必要であり、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～95重量%と無機充填材5～80重量%とを含有する被膜が好ましく、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン10 及び／又は石油ワックス10～99.99重量%と界面活性剤0.01～20重量%とを含有する被膜が好ましく、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～94.99重量%、無機充填材5～80重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する被膜がさらに好ましい。重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックスに無機充填材及び界面活性剤を組合せて用いることにより、適切な速度の被膜分解性、並びに初期溶出の良好な抑制及び長期にわたる溶出制御性を有する分解性被膜被覆粒状肥料を得ることができる。

本発明におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体はエチレンと酢酸ビニルとからなる共重合体であり、酢酸ビニルの含有率及び分子量は特に限定されない。酢酸ビニルの含有率は、十分な力学的強度を得るという観点からは5重量%以上、被覆時の付着防止という観点からは50重量%以下が好ましい。重量平均分子量は被覆時の付着防止、被膜の力学的強度という観点からは、50,000以上、好ましくは110,000以上、より好ましくは180,000以上、良好な分解性を付与するという観点からは好ましくは250,000以下である。エチレン-酢酸ビニル共重合体のメルトフローレート (JIS K6730) は、良好な分解性を付与するという観点からは1dg/min以上、被覆時の付着防止、被膜の力学的強度という観点からは500dg/min以下、好ましくは30dg/min以下、より好ましくは3.5dg/min以下である。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体の加水分解物、不飽和カルボン酸による変性物、塩化ビニ

ルなどによるグラフト重合による変性物、その他のモノマーを一部共重合させたものも使用することができる。製造法は特に限定されず通常の高圧ラジカル重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法などにより得られたものが使用できる。

本発明におけるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ゲルパ-ミエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定された重量平均分子量が 2 0, 0 0 0 以上、重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) の比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) が 1 ~ 3 であり、かつ、A S T M - D 7 9 2 の方法により測定された密度が 0. 8 ~ 0. 9 g/cm<sup>3</sup> であるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。好ましくはエチレンと炭素数 6 ~ 1 2 の $\alpha$ -オレフィンの少なくとも 1 種以上とのランダム共重合体が挙げられる。炭素数 6 ~ 1 2 の $\alpha$ -オレフィンとしては例えば、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1 等が挙げられる。本発明に用いられるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は公知のメタロセン系触媒により製造することが好ましい。メタロセン系触媒とは、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロ pentadienyl 誘導体と助触媒とからなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、従来の触媒、例えばチーゲラー系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のコモノマーである炭素数 6 ~ 1 2 の $\alpha$ -オレフィンの分布が均一であることを特徴としている。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> が 1 ~ 3 であり、密度が 0. 8 ~ 0. 9 g/cm<sup>3</sup> であることが被膜の力学的強度の向上、初期溶出の抑制の観点から好ましい。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の重量平均分子量は、被覆時の付着防止、被膜の力学的強度という観点からは 3 0, 0 0 0 以上、好ましくは 7 0, 0 0 0 以上、より好ましくは 1 3 0, 0 0 0 以上、良好な分解性を付与するという観点からは好ましくは 2 5 0, 0 0 0 以下である。エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のメルトフローレート (A S T M D - 1 2 3 8) は良好な分解性を付与するという点からは、0. 1 d g/m i n 以上、被覆時の付着防止、被膜の力学的強度という観点からは好ましくは 3 0 d g/m i n 以下、より好ましくは 5 d g/m i n 以下、さらに好ましくは 0. 5 d g/m i n 以下である。

本発明においてエチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレ

フィン共重合体を含有する被膜を設けることにより被膜の力学強度を大幅に向上させ、初期溶出をさらに抑制することができる。エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の被膜全体に対する含有率は1~60重量%が好ましい。含有率が1重量%より小さいと効果が十分でなく、60重量%より大きいと被膜の分解性が低下する。該含有率は好ましくは1~47.5重量%、より好ましくは5~40重量%であり、さらに好ましくは5~20重量%である。また、本発明においてエチレン-酢酸ビニール共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックスの重量比は、良好な被膜の力学的強度、初期溶出抑制と分解性とを併せ持たせるためには、0.01~2.0であることが好ましい。重量比が0.01より小さいと効果が十分でなく、2.0より大きいと被膜の分解性が低下する。重量比はより好ましくは0.02~2.0であり、更に好ましくは0.05~1.0であり、最も好ましくは0.1~0.7である。

本発明においては、重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10重量%以上、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体並びに無機充填材及び/又は界面活性剤を含有する被膜を設けることが好ましく、重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10~94重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1~60重量%、並びに無機充填材5~80重量%を含有する被膜を設けることがより好ましく、重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10~98.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1~60重量%、並びに界面活性剤0.01~20重量%を含有する被膜を設けることがより好ましい。また、重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス10~93.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1~60重量%、無機充填材5~80重量%、並びに界面活性剤0.01~20重量%を含有する被膜を設けることがさらに好ましい。重量平均分子量300~10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス並びにエチレン-酢酸ビニル共

重合体及び／又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に無機充填材及び界面活性剤を組合せて用いることにより、より優れた力学的強度、適切な速度の被膜分解性、並びに初期溶出の良好な抑制及び長期にわたる溶出制御性を有する分解性被膜被覆粒状肥料を得ることができる。

5 上記の無機充填材、界面活性剤又は両者を含む被膜において、重量平均分子量  
300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックスの含有率は、より好ましくは20～90重量%であり、さらに好ましくは30～80重量%である。エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の被膜全体に対する含有率は、好ましくは1～47.5重量%であり、より好  
10 ましくは5～40重量%であり、さらに好ましくは5～20重量%である。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックスの重量比は0.01～2.0が好ましい。また、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックスとエチレン-酢酸ビニル共重合  
15 体及び／又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体との合計重量は、被膜の分解性の観点から、無機充填材を除いた被膜重量に対して40重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましい。

本発明においては澱粉、変性澱粉、穀物粉、セルロース、寒天及びキサントンからなる群から選ばれる少なくとも一種の生分解性物質を被膜に含ませることができる。これらの生分解性物質を被膜に含ませることにより被膜分解速度を変化させることができる。本発明の生分解性物質の被膜全体に対する含有率は0.5～20重量%が好ましい。含有率が0.5重量%より小さいと添加効果が不十分であり、20重量%より大きいと被膜の力学的強度の点から好ましくない。

本発明においては、光分解促進剤及び／又は酸化分解促進剤を被膜に含ませることにより、微生物による分解と光分解、酸化分解との相乗効果が得られより好ましい。

光分解促進剤としては有機金属錯体が好ましい。その具体例としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン、銀、パラジウム、モリブデン、クロム、タンゲステン、セリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機金

属錯体を好適に使用することができる。好ましい錯形成剤としては、アセチルアセトン等の $\beta$ -ジケトン類、 $\beta$ -ケトエステル類、並びにジアルキルジチオカバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート及びメルカプトベンゾチアゾールが例示され、より具体的には、ニッケルジブチルジチオカバメート、ニッケルジエチルジチオカバメート及び鉄のアセチルアセトン錯体が好ましく用いられる。有機金属錯体は被膜重量に対し、 $0.02 \sim 2.0 \times 10^{-6}$ モル/g、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-6}$ モル/g含まれる。含有率が $0.02 \times 10^{-6}$ モル/gより小さいと添加効果が不十分であり、 $2.0 \times 10^{-6}$ モル/gより大きいと経済性の点から好ましくない。

酸化分解促進剤としては $-C=C-$ 不飽和結合を有する化合物、遷移金属又は遷移金属化合物が好ましい。 $-C=C-$ 不飽和結合を有する化合物としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸、バルミトール酸、リシノール酸、エレオステアリン酸等の不飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エルカ酸、バルミトール酸、リシノール酸、エレオステアリン酸等のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソブチルエステル等の不飽和脂肪酸エステル、乾性油であるアマニ油、大豆油、桐油、半乾性油である菜種油、綿実油、不乾性油であるオリーブ油、椿油、ヒマシ油等の植物油及び鯨油、牛脂、魚油、肝油等の動物油等の油脂類、ポリブタジエン、ポリイソブテン、スチレン-1-ブタジエン共重合体、スチレン-1-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-1-ブタジエン共重合体が挙げられる。遷移金属及び遷移金属化合物としては銅、銀、亜鉛、カドミウム、クロム、モリブデン、鉄、コバルト、ニッケル等の微細粉末及びこれらの金属の酸化物、ハロゲン化物、無機金属塩、有機金属塩等が挙げられる。

本発明において、被膜にその他の樹脂、着色剤、潤滑剤及びその他の添加剤等を含ませることができる。上記樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル(括弧内の文字は読んでも読まなくてよいものとする。以下同じ。)、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体、エチレン-1-酸化炭素共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合

物、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合物、EPDM、スチレン-イソプレン共重合物等のジエン系(共)重合物などを使用することができる。さらにこれらの他に、石油樹脂、天然ゴム、ロジン等の天然樹脂、硬化油、固体脂肪酸等の油脂、及びこれらの変性物、密ロウ、  
5 木ロウ等のワックスなども使用することができる。着色剤としてはカーボンブラック、チタンホワイト等の従来公知の顔料又は染料を使用することができる。また、固結防止のために被膜表面にシリカフラワー等の固結防止剤を付着させることができる。

被覆される粒状肥料の種類に特に制限はなく、従来公知のものが使用できる。

10 その好ましい例を列挙するならば、尿素、アルデヒド縮合尿素、イソブチルアルデヒド縮合尿素、ホルムアルデヒド縮合尿素、硫酸グアニル尿素、オキサミド等の含チッソ有機化合物、硝酸アンモニウム、磷酸二水素アンモニウム、磷酸水素二アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム等のアンモニウム、及び硝酸化合物、硝酸カリウム、磷酸カリウム 硫酸カリウム、塩  
15 化カリウム等のカリウム塩、磷酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、塩化カルシウムなどのカルシウム塩、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウム、磷酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等のマグネシウム塩、硝酸第一鉄、硝酸第二鉄、磷酸第一鉄、磷酸第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄等の鉄塩、及びこれらの複塩、又はこれらを2つ以上複合したものを使用する  
20 ことができる。

これらの粒状肥料は粒状としての形態と力学的強度を維持する目的で従来公知の結着剤が含まれている場合がある。結着剤の例としては、廃糖蜜、リグニンスルホン酸塩、及びそれらの変性物が挙げられる。また、被覆される前の粒状肥料に対する被膜の重量割合は、好ましくは1~50重量%、より好ましくは3~2  
25 0重量%、さらに好ましくは3~15重量%である。重量割合が1重量%より低いと、肥料としての溶出成分のコントロールが困難となり、50重量%より高いと、肥料としての品位の低下という問題が生じる。本発明の被覆される前の粒状肥料の粒子径に特に制限はないが、通常0.5~10mm、好ましくは1~5mmである。また、形状は球状に近いものが好ましい。

本発明の分解性被膜で被覆した被覆粒状肥料の製造方法としては、被膜構成成分を含有してなる分散液、溶液又は溶融液を、流動又は転動状態の粒状肥料に噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成する工程を含む製造方法が好適に用いられる。本発明においては初期溶出の抑制が良好であるという理由から、分散液又は溶液を使用する製造方法が溶融液を利用する方法より好ましい。

粒状肥料を流動状態にするには、例えば噴流装置に粒状肥料を導入し、噴流を起こさせればよく、また転動状態にするには、例えばドラム型又は糖衣機等のパン型の装置を用いればよい。噴流装置は従来公知のものを使用することができる。これらの装置は、例えば、特公昭54-3104号公報に開示されている。すな 10 わち、噴流塔本体に、ガスを送風するためのプロアー、分散液、溶液又は溶融液を送液するための溶液ポンプ、スプレーノズル、温度計などを取り付けてなる装置である。噴流塔内に被覆しようとする粒状肥料を導入し、プロアー等から所定の温度のガスを送風して塔内で肥料の噴流が安定に起こるようにガス流量を調整する。塔内が所望の温度になったら、スプレーノズルから特定の分散液、溶液又 15 は溶融液を噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成させる。この際の温度、送風量等の条件は組成等により適宜変更することができる。上記転動被覆装置の場合も同様に装置内に被覆しようとする粒状肥料を導入し、プロアー等から所定の温度のガスを送風して肥料の転動が安定に起こるように回転速度を調整する。装置内が所望の温度になったら、スプレーノズルから特定の分散液、 20 溶液又は溶融液を噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成させる。この際の温度、送風量等の条件は組成等により適宜変更することができる。

分散液、溶液又は溶融液は、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、無機充填材、界面活性剤、その他の成分を所定 25 量含有しているものであり、該成分のみ又は該成分及び溶剤から構成される。

該成分のみの場合は加熱により溶融液とし無溶剤で噴霧することができる。

溶剤を使用する場合は溶液又は分散液状態で噴霧することができる。本発明に使用する溶剤に特に制限はないが、好ましい例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、n-オクタン、2

一エチルヘキサン、2-エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジクロルメタン、トリクロロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の塩素化炭化水素などが挙げられる。これらの溶剤と混合される物質は、この溶剤に溶解するものと溶解しないものとがあってもよい。かかる見

5 地から本明細書においてはこれらの混合物を分散液又は溶液と記述する。本溶剤に対し、重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び/又は石油ワックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、界面活性剤、及びこれ以外の樹脂は溶解することが好ましいが、無機充填材は溶解しないで分散体として使用されることが多い。

10 なお、固体分とは全分散液又は溶液中における溶剤以外の部分をいい、固体分濃度とは、溶剤を含む全混合物の重量に対する溶剤以外の重量の占める割合を百分率表示したものという。固体分濃度は、該分散液又は溶液を130°Cで24時間乾燥させ、その前後の重量を測定することによって測定される。本発明における溶剤を使用する場合の固体分濃度は、好ましくは1～20重量%、より好ましくは3～15重量%である。

被膜形成時の温度に特に制限はないが、通常、30°C以上で、かつ、粒子同士の付着が起こらない温度が設定される。具体的には、好ましくは30～150°C程度の範囲、より好ましくは30～100°Cの範囲が選ばれる。噴流装置においては熱風は、肥料粒子を安定に噴流させ、かつ、上記温度を維持するに必要な温度と風量に設定されるべきである。これらの技術は従来公知の技術を応用することにより実施が可能である。

以下に実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の試験は下記の方法によった。

#### 分子量測定

25 ポリマーラボラトリー社製高温GPC装置（PL-GPC 210型）に、同社製カラム（PL gel MIXED-B）2本を装着し、オープン温度140°C、オルトジクロロベンゼンを溶離液として用いて分析を行った。分子量の較正は同社の標準ポリエチレン試料を使用して実施した。

#### 溶出試験

畑地土壤を風乾して10メッシュふるいでふるい、ふるい下を得た。ふるい下250gに被覆粒状肥料2gを混合し、500mlのポリ瓶に入れ、最大容水量の60%の水分量となるように水を加えた後25°Cで静置した。所定期間後サンプルを含む土壤を10メッシュふるいでふるい、ふるい上に残る被覆粒状肥料を5拾い上げ乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ液中の肥料成分を全農型土壤分析器ZA-II型にてチッソ、磷酸、カリなどの濃度を測定した。尿素については該液を紫外吸光光度法により定量した。溶出率は、もとの被覆粒状肥料に含まれていた肥料成分に対する溶出してきた成分の百分率で表示する。表には肥料成分が80%溶出するのに要する日数、及び3日後の溶出率（初期溶出率を表す）を示した。

#### 分解試験

畑地土壤1kgに被覆肥料60gを混合し、底のない枠に入れて屋外に放置した。3年経過後の被覆肥料のうち、もとの被膜の形状を全く維持していないものの全体に対する割合を持って分解率を示した。なお、上記混合物は、1回/月の15頻度で混合操作を行った。

#### 耐磨耗試験

被覆肥料15g、250gのシリカサンド日光4号（川鉄鉱業（株）製）、磁製ボール（25mmφ）3個をボールミルに入れ、3時間回転（78rpm）させた。この試験前と試験後の被覆肥料について各々溶出試験を行い、3日目の溶出率の差を求める。数値が小さいものほど耐磨耗性が高い。

#### 耐衝撃試験

被覆肥料20kgをポリエチレン製袋に入れ、2mの高さから10回落下後、底部の被覆肥料を採取する。この試験前と試験後の被覆肥料について各々溶出試験を行い、3日目の溶出率の差で表す。数値が小さいものほど耐衝撃性が高い。

#### 実施例1

図1に示す噴流装置を使用して被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量630、数平均分子量580のポリエチレン5重量部及びタルク5重量部に90重量部のテトラクロルエチレンを加え、該溶剤の沸点まで加熱リラックスさせて溶解した。2-4mmで篩分した平均粒子径3.0mmの粒状磷酸安カリ

(N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及びK<sub>2</sub>O成分は各々15%) 100重量部(図1中の肥料8)

を肥料投入口6から噴流装置に投入し、プロワー1、オリフィス2と加熱器3により熱風を送風して装置内の温度Tが60°Cで安定となるように噴流状態を起こさせた。次に、上記分散液を送液ポンプ4によりスプレーノズル5から8分を要して噴流装置に供給した。この間、噴流装置内の温度Tが60±2°Cとなるよう熱風の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切り替え、35°C以下になった時点で噴流装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は110重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、被覆されていることがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みポリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

15 実施例2

重量平均分子量1400、数平均分子量760のポリエチレン9重量部とタルク1重量部とのテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

20 実施例3

重量平均分子量630、数平均分子量580のポリエチレン9.999重量部とポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)0.001重量部とのテトラクロルエチレン溶液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

実施例4

重量平均分子量1400、数平均分子量760のポリエチレン9重量部とポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)1重量部とのテトラクロルエチレン溶液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。

さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

#### 実施例5

重量平均分子量1400、数平均分子量760のポリエチレン4.95重量部、  
5 タルク5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)0.05重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

#### 実施例6

10 重量平均分子量630、数平均分子量580のポリエチレン5.9重量部、タルク4重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB=1.3)0.1重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

#### 実施例7

重量平均分子量5100、数平均分子量1600のポリエチレン1.999重量部、タルク8重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)0.001重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

#### 実施例8

重量平均分子量530、数平均分子量330のパラフィンワックス9.4重量部、タルク0.5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)0.1重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例1に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表1に示す。

#### 実施例9

図2に示す転動型被覆装置を使用し被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量1400、数平均分子量760のポリエチレン4.95重量部、タルク5

重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート (HLB = 8) 0.05 重量部に 90 重量部のテトラクロルエチレンを加え、これらを該溶剤の沸点まで加熱しリフラックスさせて溶解した。2~4 mm で篩分した平均粒子径 3.0 mm の粒状燐硝安カリ (N, P, O, 及び K, O 成分は各々 15%) 100 重量部を転動型被覆装置の回転パン 14 に投入し、転動させつつ熱風吹き込み口 16 から熱風 17 を送風して装置内の温度を 60 °C とした。次に、上記分散液をタンク 11 に入れ、液配管 12 を介して送液ポンプ 13 によりスプレーノズル 15 から 10 分を要して回転パン 14 内に供給した。この間、装置内の温度が 60 ± 10 °C となるよう熱風 17 の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切り替え、10 35 °C 以下になった時点で装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は 110 重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、被覆されていることがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みポリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表 1 に示す。

#### 実施例 10

図 2 に示す転動型被覆装置を使用し被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量 630、数平均分子量 580 のポリエチレン 5.9 重量部、タルク 4 重量部及びポリオキシチレンノニルフェニルエーテル (HLB = 1.3) 0.1 重量部を 120 °C で加熱溶融させた。2~4 mm で篩分した平均粒子径 3.0 mm の粒状燐硝安カリ (N, P, O, 及び K, O 成分は各々 15%) 100 重量部を転動型被覆装置に投入し、転動させつつ熱風吹き込み口 16 から熱風を送風して装置内の温度 80 °C とした。次に、上記溶融液をタンク 11 に入れ、液配管 12 を介して送液ポンプ 13 によりスプレーノズル 15 から 20 分を要して回転パン 14 内に供給した。この間、装置内の温度が 80 ± 10 °C となるよう熱風の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切り替え、35 °C 以下になった時点で装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は 110 重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、被覆されていことがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みポリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表 1 に示す。

#### 比較例 1

重量平均分子量 95000、数平均分子量 9500 の低密度ポリエチレン 4 重量部及びタルク 6 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表 1 に示す。

#### 比較例 2

重量平均分子量 10000 のポリカプロラクトン 5 重量部及びタルク 5 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表 1 に示す。

#### 比較例 3

重量平均分子量 630、数平均分子量 580 のポリエチレン 10 重量部のテトラクロルエチレン溶液を用いること以外は実施例 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験及び分解試験を実施した。これらの結果は表 1 に示す。

#### 実施例 1 1

図 1 に示す噴流装置を使用し被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 3.95 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）1 重量部、タルク（平均粒径 10  $\mu$ ）5 重量部及びポリオキシチレンモノステアレート（HLB = 8）0.05 重量部に 90 重量部のテトラクロルエチレンを加え、これらを該溶剤の沸点まで加熱し

リフラックスさせて溶解した。2～4 mmで篩分した平均粒子径3.0 mmの粒状磷硝安カリ（N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びK<sub>2</sub>O成分は各々15%）100重量部（図1中の肥料8）を肥料投入口6から噴流装置に投入し、プロワー1、オリフィス2と加熱器3により熱風を送風して装置内の温度Tが60°Cで安定となるように噴流状態を起こさせた。次に、上記溶液を送液ポンプ4によりスプレーノズル5から8分を要して噴流装置に供給した。この間、噴流装置内の温度Tが60±2°Cとなるよう熱風の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切り替え、35°C以下になった時点で噴流装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は110重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、  
10 被覆されていることがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みポリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表2に示す。

#### 実施例1 2

重量平均分子量910、数平均分子量520のポリエチレン4.8重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率46重量%、メルトフローレート95 dg/min、重量平均分子量81,000）0.1重量部、タルク（平均粒径10μ）5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）0.1重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例11に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表2に示す。

#### 実施例1 3

重量平均分子量910、数平均分子量520のポリエチレン2.99重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率25重量%、メルトフローレート2 dg/min、重量平均分子量210,000）2重量部、タルク（平均粒径10μ）5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）

0. 0 1 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

### 5 実施例 1 4

重量平均分子量 9 1 0 、数平均分子量 5 2 0 のポリエチレン 2. 4 5 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 1 4 重量%、メルトフローレート 3. 5 d g / m i n 、重量平均分子量 1 8 0, 0 0 0 ） 2. 5 重量部、タルク（平均粒径 1 0  $\mu$  ） 5 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8 ） 0. 0 5 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

### 実施例 1 5

15 重量平均分子量 9 1 0 、数平均分子量 5 2 0 のポリエチレン 4. 4 5 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 3 3 重量%、メルトフローレート 3 0 d g / m i n 、重量平均分子量 1 1 0, 0 0 0 ） 0. 5 重量部、タルク（平均粒径 1 0  $\mu$  ） 5 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8 ） 0. 0 5 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること、及び粒状磷 20 硝安カリに代えて粒状尿素を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

### 実施例 1 6

重量平均分子量 9 1 0 、数平均分子量 5 2 0 のポリエチレン 8. 0 5 重量部、25 エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 2 8 重量%、メルトフローレート 4 0 0 d g / m i n 、重量平均分子量 5 7, 0 0 0 ） 0. 9 重量部、タルク（平均粒径 1 0  $\mu$  ） 1 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8 ） 0. 0 5 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、

溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表2に示す。

#### 実施例 1 7

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 1.3 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）1.5 重量部、タルク（平均粒径 10 μ）7 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）0.2 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

#### 実施例 1 8

重量平均分子量 5100、数平均分子量 1600 のポリエチレン 4.75 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）0.2 重量部、タルク（平均粒径 10 μ）5 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）0.05 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

#### 実施例 1 9

重量平均分子量 530、数平均分子量 330 のパラフィンワックス（融点 70 °C）2.95 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）2.25 重量部、タルク（平均粒径 10 μ）5 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）0.05 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 1 1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

実施例 2 0

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 3. 95 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210, 000）1 重量部、タルク（平均粒径 10  $\mu$ ）5 重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8）0. 05 重量部、鉄アセチルアセトン錯体 0. 00177 重量部及びニッケルジブチルジチオカーバメート 0. 00071 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 11 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

実施例 2 1

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 3. 95 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210, 000）1 重量部、タルク（平均粒径 10  $\mu$ ）5 重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 14）0. 05 重量部、鉄アセチルアセトン錯体 0. 00177 重量部及びニッケルジブチルジチオカーバメート 0. 00071 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること、及び粒状磷硝安カリに代えて粒状尿素を用いること以外は実施例 11 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

実施例 2 2

図 2 に示す転動型被覆装置を使用し被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量 630、数平均分子量 580 のポリエチレン 7. 3 重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210, 000）0. 2 重量部、タルク（平均粒径 10  $\mu$ ）2 重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（HLB = 13）0. 5 重量部を 120 °C で加熱溶融させた。2 ~ 4 mm で篩分した平均粒子径 3. 0 mm の粒状磷硝安カリ（N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及び K<sub>2</sub>O 成分は各々 15%）100 重

量部を転動型被覆装置の回転パン14に投入し、転動させつつ熱風吹き込み口16から熱風17を送風して装置内の温度を80°Cとした。次に、上記溶融液をタンク11に入れ、液配管12を介して送液ポンプ13によりスプレーノズル15から20分を要して回転パン14内に供給した。この間、装置内の温度が80±5 10°Cとなるよう熱風17の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切り替え、35°C以下になった時点で装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は110重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、被覆されていることがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して10 上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みポリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表2に示す。

#### 実施例23

15 重量平均分子量910、数平均分子量520のポリエチレン4.95重量部、タルク(平均粒径10μ)5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート(HLB=8)0.05重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例11に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これら20 の結果は表2に示す。

#### 比較例4

重量平均分子量95000、数平均分子量9500の低密度ポリエチレン2.5重量部、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有率25重量%、メルトフローレート2dg/min、重量平均分子量210,000)2.5重量部25 及びタルク(平均粒径10μ)5重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例11に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表2に示す。

#### 比較例5

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 2.5 重量部及びエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフロー率 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）7.5 重量部のテトラクロルエチレン溶液を用いること以外は実施例 1.1 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

### 比較例 6

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 9 重量部及びエチレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 10 2 dg/m<sup>2</sup> min、重量平均分子量 210,000）1 重量部のテトラクロルエチレン溶液を用いること以外は実施例 11 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 2 に示す。

## 実施例 2 4

15 図1に示す噴流装置を使用し被覆肥料を製造した。すなわち、重量平均分子量  
910、数平均分子量520のポリエチレン4.45重量部、エチレン-オクテ  
ン-1共重合体（メルトフローレート0.5dg/min、密度0.868g/  
cm<sup>3</sup>、Mw/Mn=2.3、重量平均分子量130,000、エンゲージ81  
50、デュポンダウエラストマーズ社製）0.5重量部、タルク（平均粒径10  
20  $\mu$ ）5重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB=8）0.05  
重量部に90重量部のテトラクロルエチレンを加え、これらを該溶剤の沸点まで  
加熱しリフラックスさせて溶解した。2~4mmで篩分した平均粒子径3.0  
mmの粒状燐硝安カリ（N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びK<sub>2</sub>O成分は各々15%）100重量  
部（図1中の肥料8）を肥料投入口6から噴流装置に投入し、プロワー1、オリ  
25 フィス2と加熱器3により熱風を送風して装置内の温度Tが60°Cで安定となる  
ように噴流状態を起こさせた。次に、上記溶液を送液ポンプ4によりスプレーノ  
ズル5から8分を要して噴流装置に供給した。この間、噴流装置内の温度Tが6  
0±2°Cとなるよう熱風の温度を調節した。溶液の供給終了後、熱風を冷風に切  
り替え、35°C以下になった時点で噴流装置から内容物を取り出した。

製造された被覆肥料は 110 重量部であり、供給された固形分のほぼ全量が、被覆されていることがわかった。さらに被覆粒子を乳鉢にてすりつぶし、水を加えて溶解、ろ過した。ろ過、乾燥後の被膜をオルトジクロロベンゼンに溶解して上記の方法で被膜の分子量測定を行った。その結果、重量平均分子量は仕込みボリエチレンの値と同じであることを確認した。

さらに上述した方法に従い得られた被覆粒状肥料の溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 3 に示す。

#### 実施例 2 5

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 4.45 重量部、  
 10 エチレンーオクテンー 1 共重合体（メルトフローレート 5 dg/min、密度 0.870 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn = 2.4、重量平均分子量 70,000、エンゲージ 8200、デュポンダウエラストマーズ社製）0.5 重量部、タルク（平均粒径 10 μ）5 重量部及びポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8）0.05 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 2 4 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 3 に示す。

#### 実施例 2 6

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 3.95 重量部、  
 20 エチレンー酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2 dg/min、重量平均分子量 210,000）1 重量部、タルク（平均粒径 10 μ）4 重量部、ポリオキシエチレンモノステアレート（HLB = 8）0.05 重量部及び澱粉（コーンスター、平均粒径 20 μ、280 メッシュ通過品）1 重量部のテトラクロルエチレン分散液を用いること以外は実施例 2 4 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 3 に示す。

#### 実施例 2 7

重量平均分子量 910、数平均分子量 520 のポリエチレン 3.7 重量部、エ

チレン-酢酸ビニル共重合体（酢酸ビニル含有率 25 重量%、メルトフローレート 2.4 g/min、重量平均分子量 210,000）1 重量部、タルク（平均粒径 10  $\mu$ ）5 重量部及び片末端がメチル化されたポリエチレングリコール（分子量 2000、ユニオックスM 2000、日本油脂製）0.3 重量部のテトラクロ5 ルエチレン分散液を用いること以外は実施例 2.4 に述べたのと同様の方法で被覆肥料を得た。さらに同様の方法で分子量測定、溶出試験、分解試験、耐磨耗試験及び耐衝撃試験を実施した。これらの結果は表 3 に示す。

表1

被膜組成 (wt%)				重畳平均分子量	分子量平均	分解率 (%)	溶出日数 (日)	3日後溶出率 (%)
	ポリマー	タルク	界面活性剤 <sup>1)</sup>					
実施例 <sub>1</sub>	ポリイソブリ 50	50	—	630	580	98	250	4
実施例 <sub>2</sub>	ポリイソブリ 90	10	—	1400	760	90	200	4
実施例 <sub>3</sub>	ポリイソブリ 98.99	—	S A 1 0.01	630	580	94	180	16
実施例 <sub>4</sub>	ポリイソブリ 90	—	S A 1 10	1400	760	92	40	17
実施例 <sub>5</sub>	ポリイソブリ 49.5	50	S A 1 0.5	1400	760	93	1,20	3
実施例 <sub>6</sub>	ポリイソブリ 59	40	S A 2 1.0	630	580	99	100	4
実施例 <sub>7</sub>	ポリイソブリ 19.99	80	S A 1 0.01	5100	1600	85	90	10
実施例 <sub>8</sub>	ポリイソブリ 94	5	S A 1 1.0	530	330	100	80	25
実施例 <sub>9</sub>	ポリイソブリ 49.5	50	S A 1 0.5	1400	760	95	100	4
実施例 <sub>10</sub>	ポリイソブリ 59	40	S A 2 1.0	630	580	100	90	15
比較例 <sub>1</sub>	ポリイソブリ 40	60	—	95000	9500	0	200	4
比較例 <sub>2</sub>	ポリカーボネート 50	50	—	10000	—	100	30	35
比較例 <sub>3</sub>	ポリイソブリ 100	—	—	630	580	95	190	18

1) S A 1: ポリオキシエチレンモノスチアレル $(H_2^L)_B = 8$   
S A 2: ポリオキシエチレンモノスチアレル $(H_2^L)_B = 13$

表2

	被膜組成 (重量%)				PE/石油ワックス	耐衝撃試験 (%)	溶出日数 (日)	3日後の溶出率 (%)
	PE/石油ワックス	EVA	タルク	界面活性剤				
実施例11	39.5	10	50	0.5	910	520	95	1
実施例12	48	1	50	1.0	910	520	100	7
実施例13	29.9	20	50	0.1	910	520	89	0
実施例14	24.5	25	50	0.5	910	520	77	0
実施例15	44.5	5	50	0.5	910	520	99	32
実施例16	80.5	9	10	0.5	910	520	97	51
実施例17	13.0	15	70	2.0	910	520	81	73
実施例18	47.5	2	50	0.5	5,100	1,600	80	68
実施例19	29.5	20	50	0.5	530	330	95	5
実施例20	39.5	10	50	0.5	910	520	100	0
実施例21	39.5	10	50	0.5	910	520	100	0
実施例22	73	2	20	5.0	630	580	100	76
実施例23	49.5	-	50	0.5	910	520	100	90
比較例4	25	25	50	-	95,000	9,500	0	1
比較例5	25	75	-	-	910	520	10	0
比較例6	90	10	-	-	910	520	92	15
							29	190
								13

PE/石油ワックス：ポリエチレン又は石油ワックス  
 EVA：エチレン-酢酸ビニル共重合体  
 酢酸ビニル含有率：ケン化法、JIS K 6730  
 MFR：メルトフローレート、JIS K 6730

表3

	被膜組成 (重量%)				PE	分解試験 耐磨耗 試験 (%)	80% 溶出日数 (日)	3日後の 溶出率 (%)
	PE	EVA	タルク	界面活性剤				
実施例24	4.4.5	-	5.0	0.5	1.5%～5% 8150	910 520	100 1	1 220 0
実施例25	4.4.5	-	5.0	0.5	1.5%～5% 8200	910 520	100 4	4 200 3
実施例26	3.9.5	1.0	4.0	0.5	1.0 級粉	910 520	100 6	3 100 1
実施例27	3.7	1.0	5.0	3	-	910 520	100 0	0 80 2

PE : ポリエチレン  
EVA : エチレン-酢酸ビニル共重合体

### 産業上の利用の可能性

本発明の、特定分子量のポリオレフィン及び／又は石油ワックスと無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する分解性被膜で被覆した被覆粒状肥料は、溶出後の被膜が自然環境下で分解され、かつ初期溶出の抑制が良好で、長期にわたり溶出制御が可能である。さらに、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を併用することにより被膜の力学的強度も優れた被覆粒状肥料を提供することができる。したがって、産業上その被覆肥料としての価値は極めて大きい。

## 請 求 の 範 囲

1. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10重量%以上と無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する分解性被膜、及び該分解性被膜で被覆されている粒状肥料を含む被覆粒状肥料。
2. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～95重量%と無機充填材5～80重量%とを含有する分解性被膜で被覆されている請求項1記載の被覆粒状肥料。
3. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～99.99重量%と界面活性剤0.01～20重量%とを含有する分解性被膜で被覆されている請求項1記載の被覆粒状肥料。
4. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～94.99重量%、無機充填材5～80重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する分解性被膜で被覆されている請求項1記載の被覆粒状肥料。
5. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10重量%以上、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、並びに無機充填材及び／又は界面活性剤を含有し、かつ、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又はエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と前記ポリオレフィン及び／又は石油ワックスの重量比が0.01～2.0である分解性被膜で被覆されている請求項1記載の被覆粒状肥料。
6. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～94重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、並びに無機充填材5～80重量%を含有する分解性被膜で被覆されている請求項5記載の被覆粒状肥料。

7. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～98.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3であり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する分解性被膜で被覆されている請求項5記載の被覆粒状肥料。

5 8. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン及び／又は石油ワックス10～93.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体及び／又は重量平均分子量が20,000以上、重量平均分子量と数平均分子量の比が1～3で10あり、かつ密度が0.8～0.9 g/cm<sup>3</sup>であるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体1～60重量%、無機充填材5～80重量%、並びに界面活性剤0.01～20重量%を含有する分解性被膜で被覆されている請求項5記載の被覆粒状肥料。

15 9. 重量平均分子量300～10,000のポリオレフィン10重量%以上と無機充填材及び／又は界面活性剤とを含有する分解性被膜で被覆されている請求項1記載の被覆粒状肥料。

10. ポリオレフィンはポリエチレンである請求項9記載の被覆粒状肥料。

11. 重量平均分子量630～10,000のポリエチレン10～93.99重量%、エチレン-酢酸ビニル共重合体1～47.5重量%、無機充填材5～80重量%及び界面活性剤0.01～20重量%を含有し、かつ、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体と前記ポリエチレンの重量比が0.05～1.0である分解性被膜で被覆されている請求項5記載の被覆粒状肥料。

20 12. 濃粉、変性濃粉、穀物粉、セルロース、寒天及びキサントンからなる群から選ばれる少なくとも一種の生分解性物質を被膜に0.5～20重量%含む請求25項1記載の被覆粒状肥料。

13. 鉄、コバルト、ニッケル、銅、マンガン、銀、パラジウム、モリブデン、クロム、タンクステン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機金属錯体を含む光分解促進剤及び／又は-C=C-不飽和結合を有する化合物、遷移金属及び遷移金属化合物からなる群から選ばれる少なくとも一

種からなる酸化分解促進剤を被膜中に含む請求項 1 記載の被覆粒状肥料。

14. 有機金属錯体はニッケルジブチルジチオカーバメート及び／又はニッケルジエチルジチオカーバメート及び／又は鉄のアセチルアセトン錯体であり、有機金属錯体を被膜に対し  $0.02 \sim 20 \times 10^{-6}$  モル／g 含有している請求項 1 3

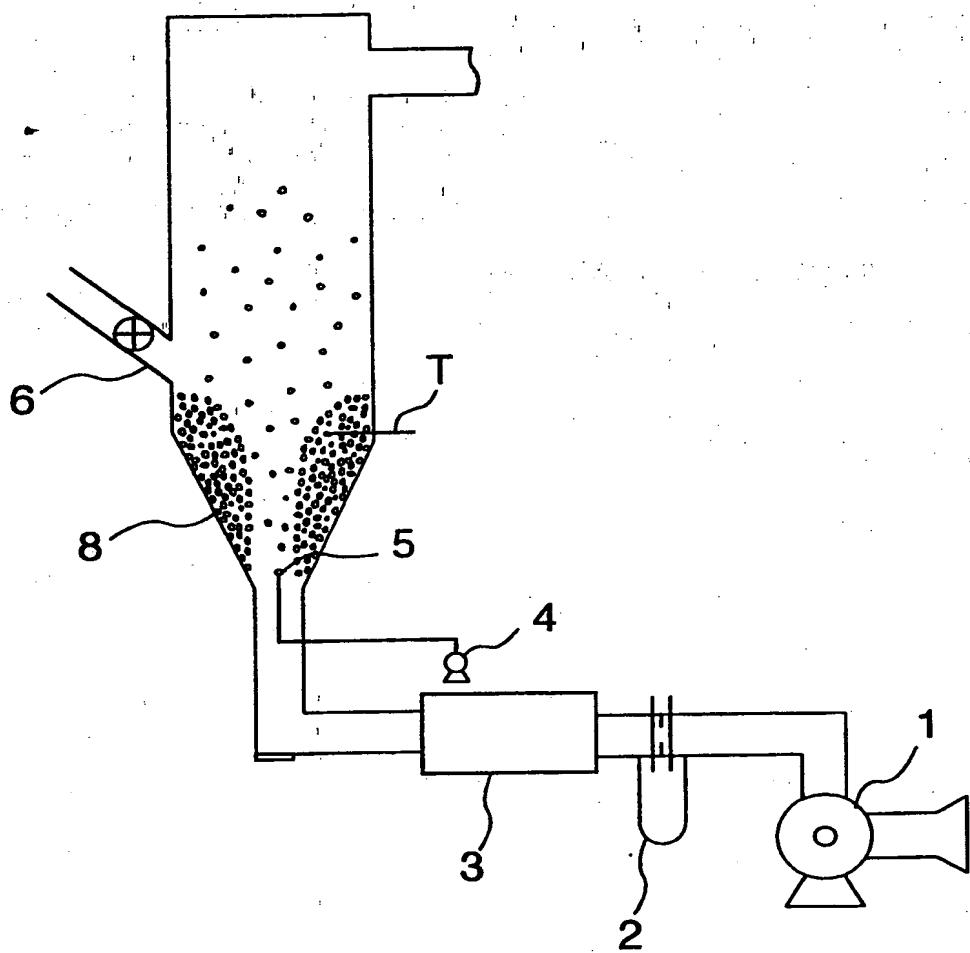
5 記載の被覆粒状肥料。

15. 被膜構成成分を含有してなる分散液、溶液又は溶融液を、流動又は転動状態の粒状肥料に噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成する工程を含む請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の被覆粒状肥料の製造方法。

16. 被膜構成成分を含有してなる分散液又は溶液を流動又は転動状態の粒状肥料に噴霧状で供給することにより粒状肥料の表面に被膜を形成する工程を含む請求項 1 5 記載の被覆粒状肥料の製造方法。

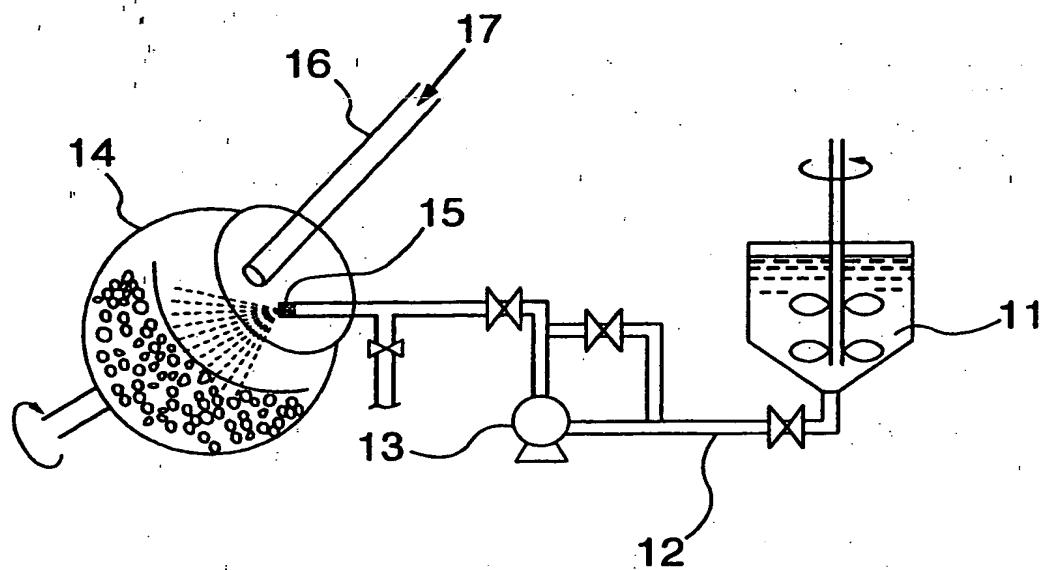
1/2

FIG. 1



2/2

FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00686

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl<sup>6</sup> C05G3/00, C05G5/00, B01J2/00, C09D123/04 //  
(C09D123/04, C09D103:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C05G3/00, C05G5/00, B01J2/00, C09D123/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP, 9-263476, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), October 7, 1997 (07. 10. 97), Claims ; Examples 16 to 18 ; Par. No. [0049] (Family: none)	1-11, 15, 16
X	JP, 7-33576, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 3, 1995 (03. 02. 95), Claims ; Par. Nos. [0007], [0018] & WO, 9503260, A1 & CA, 2135788, A & AU, 9471954, A & EP, 661250, A1 & US, 5645624, A	1-12, 15, 16
X	JP, 8-59382, A (Ube Kasei Hiryo K.K.), March 5, 1996 (05. 03. 96), Claims ; Par. No. [0009] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
May 19, 1998 (19. 05. 98)

Date of mailing of the international search report  
May 26, 1998 (26. 05. 98)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00686

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 50-99858, A (Chissoasahi Fertilizer Co., Ltd.), August 7, 1975 (07. 08. 75), Claims ; page 4, upper right column, lines 6 to 12, lower left column, lines 5 to 16 ; page 5, upper left column, lines 4 to 8, lower left column, last line ; page 6, upper right column, lines 3 to 7 ; page 9, Table 6 ; page 10, Table 9 ; page 12, Referential Example 1 & DE, 2461668, A1 & FR, 2255962, A1 & US, 4019890, A & GB, 1485812, A	1-11, 15, 16
Y	JP, 56-26797, A (Chissoasahi Fertilizer Co., Ltd.), March 14, 1981 (14. 03. 81), Claims ; page 3, lower right column, lines 10 to 15 ; page 4, Example 1 (Family: none)	1-11, 15, 16
Y	JP, 55-90495, A (Chissoasahi Fertilizer Co., Ltd.), July 9, 1980 (09. 07. 80), Claims ; page 4, lower left column, 2nd line from the bottom to lower right column ; page 5, Example 1 (Family: none)	1-11, 15, 16
Y	JP, 7-48198, A (Chisso Corp.), February 21, 1995 (21. 02. 95), Claims ; Par. Nos. [0014], [0020] (Family: none)	1-13, 15, 16
Y	JP, 6-144981, A (Chisso Corp.), May 24, 1994 (24. 05. 94), Claims (Family: none)	1-13, 15, 16
Y	JP, 8-333185, A (Takenaka Corp.), December 17, 1996 (17. 12. 96), Claims ; Par. Nos. [0008] to [0014] (Family: none)	1-13
Y	JP, 5-201786, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), August 10, 1993 (10. 08. 93), Claims ; Par. Nos. [0010] to [0019] ; Example 1 & GB, 2259698, A	1-16

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C05G3/00, C05G5/00, B01J2/00, C09D123/04// (C09D123/04, C09D103:00)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C05G3/00, C05G5/00, B01J2/00, C09D123/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP, 9-263476, A (旭化成工業株式会社) 7. 10月. 1997 (07. 10. 97) 特許請求の範囲, 実施例16-18, 段落[0049] (ファミリーなし)	1-11, 15, 16
X	JP, 7-33576, A (旭化成工業株式会社) 3. 2月. 1995 (03. 02. 95) 特許請求の範囲, 段落[0007], [0018] & WO, 9503260, A1 & CA, 2135788, A & AU, 9471954, A & EP, 661250, A1 & US, 5645624, A	1-12, 15, 16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

19. 05. 98

国際調査報告の発送日 26.05.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩瀬 真紀子

4H

2115

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP, 8-59382, A(宇部化成肥料株式会社) 5.3月. 1996(05. 03. 96) 特許請求の範囲, 段落[0009] (ファミリーなし)	1-11
X	JP, 50-99858, A(チッソ旭肥料株式会社) 7.8月. 1975(07. 08. 75) 特許請求の範囲, 4頁右上欄6-12行, 4頁左下欄5-16行, 5頁左上欄4-8行, 5頁左下欄末行, 6頁右上欄3-7行, 9頁第6表, 10頁第9表, 12頁参考例-1 & DE, 2461668, A1 & FR, 2255962, A1 & US, 4019890, A & GB, 1485812, A	1-11, 15, 16
Y	JP, 56-26797, A (チッソ旭肥料株式会社) 14.3月. 1981(14. 03. 81) 特許請求の範囲, 3頁右下欄10-15行, 4頁実施例 1 (ファミリーなし)	1-11, 15, 16
Y	JP, 55-90495, A (チッソ旭肥料株式会社) 9.7月. 1980(09. 07. 80) 特許請求の範囲, 4頁左下欄下から2行-右下欄6行, 5頁実施例- 1 (ファミリーなし)	1-11, 15, 16
Y	JP, 7-48198, A(チッソ株式会社) 21.2月. 1995(21. 02. 95) 特許請求の範囲, 段落[0014], 段落[0020] (ファミリーなし)	1-13, 15, 16
Y	JP, 6-144981, A (チッソ株式会社) 24.5月. 1994(24. 05. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13, 15, 16
Y	JP, 8-333185, A(株式会社竹中工務店) 17.12月. 1996(17. 12. 96) 特許請求の範囲, 段落[0008]-[0014] (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 5-201786, A(旭化成工業株式会社) 10.8月. 1993(10. 08. 93) 特許請求の範囲, 段落[0010]-[0019], 実施例1 & GB, 2259698, A	1-16

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED

APR 16 2002

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT  
SEED INTELLECTUAL PROPERTY  
LAW GROUP PLLC

To:  
**SEED INTELLECTUAL PROPERTY LAW  
GROUP PLLC**  
 Attn. Potter, Jane, E. R.  
 Suite 6300  
 701 Fifth Avenue  
 Seattle, WA 98104-7092  
 UNITED STATES OF AMERICA

## INVITATION TO PAY ADDITIONAL FEES

(PCT Article 17(3)(a) and Rule 40.1)

		Date of mailing (day/month/year)	10/04/2002
Applicant's or agent's file reference <b>210121.42723</b>		<b>PAYMENT DUE</b>	within <b>45</b> <del>30</del> days from the above date of mailing
International application No. <b>PCT/US 01/09919</b>		International filing date (day/month/year)	<b>27/03/2001</b>
Applicant <b>CORIXA CORPORATION</b>			

## 1. This International Searching Authority

(i) considers that there are 651 (number of) inventions claimed in the international application covered by the claims indicated ~~XXXX~~ on the extra sheet:

and it considers that the international application does not comply with the requirements of unity of invention (Rules 13.1, 13.2 and 13.3) for the reasons indicated ~~XXXX~~ on the extra sheet:

(ii)  has carried out a partial international search (see Annex)  will establish the international search report on those parts of the international application which relate to the invention first mentioned in claims Nos.:

**1-17 (all partially)**

(iii) will establish the international search report on the other parts of the international application only if, and to the extent to which, additional fees are paid

## 2. The applicant is hereby invited, within the time limit indicated above, to pay the amount indicated below:

EUR 945,00 x 650 = EUR 614.250,00  
Fee per additional invention number of additional inventions total amount of additional fees

Or, \_\_\_\_\_ x \_\_\_\_\_ = \_\_\_\_\_

The applicant is informed that, according to Rule 40.2(c), the payment of any additional fee may be made under protest, i.e., a reasoned statement to the effect that the international application complies with the requirement of unity of invention or that the amount of the required additional fee is excessive.

3.  Claim(s) Nos. further info. have been found to be unsearchable under Article 17(2)(b) because of defects under Article 17(2)(a) and therefore have not been included with any invention.

Name and mailing address of the International Searching Authority  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL-2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Barbara Klaver



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1. The present communication is an Annex to the invitation to pay additional fees (Form PCT/ISA/206). It shows the results of the international search established on the parts of the international application which relate to the invention first mentioned in claims Nos.:

1-17

2. This communication is not the international search report which will be established according to Article 18 and Rule 43.

3. If the applicant does not pay any additional search fees, the information appearing in this communication will be considered as the result of the international search and will be included as such in the international search report.

4. If the applicant pays additional fees, the international search report will contain both the information appearing in this communication and the results of the international search on other parts of the international application for which such fees will have been paid.

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 37039 A (TADA KEISHI ; SAKAI YUICHI (JP); ASAHI CHEMICAL IND (JP); KOBAYASHI) 27 August 1998 (1998-08-27)	1-9, 11-16
Y	the whole document SEQ ID NO 1 ---	10,17
X	✓ WO 98 37418 A (CORIXA CORP) 27 August 1998 (1998-08-27) the whole document SEQ ID NO 1 ---	1-8, 11-16
X	✓ WO 00 04149 A (CORIXA CORP) 27 January 2000 (2000-01-27)	1-17
Y	the whole document SEQ ID NO 1 ---	10,17
E	✓ WO 01 25272 A (CORIXA CORP ; REED STEVEN G (US); XU JIANGCHUN (US); CHEEVER MARTIN) 12 April 2001 (2001-04-12) claims 50-71 ---	9-17
E	✓ WO 01 34802 A (HARLOCKER SUSAN L ; CORIXA CORP (US); DAY CRAIG H (US); JIANG YUQIU) 17 May 2001 (2001-05-17) claims 31-55 ---	9-17
E	WO 01 51633 A (FANGER GARY RICHARD ; HARLOCKER SUSAN L (US); MEAGHER MADELEINE JOY) 19 July 2001 (2001-07-19) claims -----	1-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Patent Family Annex**

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 01/09919

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9837039	A 27-08-1998	AU 727823 B2 AU 6229598 A EP 0976699 A1 JP 10291880 A WO 9837039 A1 JP 11071192 A		21-12-2000 09-09-1998 02-02-2000 04-11-1998 27-08-1998 16-03-1999
WO 9837418	A 27-08-1998	AU 6536898 A BR 9807734 A EP 0972201 A2 JP 2001513886 T WO 9837418 A2 ZA 9801536 A		09-09-1998 31-10-2000 19-01-2000 04-09-2001 27-08-1998 08-01-1999
WO 0004149	A 27-01-2000	AU 5314899 A BR 9912007 A CN 1315998 T EP 1097208 A2 NO 20010196 A WO 0004149 A2 US 6329505 B1 US 2002022248 A1		07-02-2000 29-01-2002 03-10-2001 09-05-2001 12-03-2001 27-01-2000 11-12-2001 21-02-2002
WO 0125272	A 12-04-2001	AU 7994200 A WO 0125272 A2		10-05-2001 12-04-2001
WO 0134802	A 17-05-2001	US 6329505 B1 AU 1656501 A AU 6158700 A WO 0104143 A2 WO 0134802 A2 US 2002022248 A1		11-12-2001 06-06-2001 30-01-2001 18-01-2001 17-05-2001 21-02-2002
WO 0151633	A 19-07-2001	AU 3447401 A AU 6158700 A WO 0104143 A2 WO 0151633 A2 US 2002022248 A1		24-07-2001 30-01-2001 18-01-2001 19-07-2001 21-02-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**